第29卷 第9期
2015年9月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 9
September 2015

磷虾蛋白对聚丙烯腈的修饰改性*

齐善威 郭 静 牟思阳 杨利军 张 森 于 跃

(大连工业大学纺织与材料工程学院 大连 116034)

摘 要 以水为反应介质, 用马来酸酐对磷虾蛋白进行活化后再与丙烯腈共聚, 得到磷虾蛋白马来酸酐酯接枝聚丙烯腈共聚物(AKPM-g-PAN), 然后用湿法纺丝制备AKPM-g-PAN纤维并研究其力学性能和热性能。结果表明: 制备AKPM-g-PAN的最佳配方和条件是: AKP、马来酸酐与PAN的配比为2∶2∶12.5, 引发剂的质量为PAN质量的10%, 反应温度为60℃。按照最佳工艺条件进行接枝聚合反应, 得到的聚合物分子量为15.8万。AKPM-g-PAN纤维的断裂强度随着纺丝液浓度的增加而增大, 随着凝固浴浓度和凝固浴温度的增加先增大后减小; 而AKP的加入导致复合纤维的保水率提高, 但是影响聚丙烯腈原有的分子链规整性并失去了部分结晶能力。

关键词 有机高分子材料, 聚丙烯腈, 磷虾蛋白, 改性, 湿法纺丝

分类号 TB324 文章编号 1005-3093(2015)09-0686-07

Modification and Performance of Polyacrylonitrile with Maleic Anhydride Grafted Krill Protein

QI Shanwei GUO Jing** MU Siyang YANG Lijun ZHANG Sen YU Yue

(School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51373027.

Manuscript received March 17, 2015; in revised form May 6, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13704091879, E-mail: guojing8161@163.com

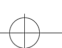
ABSTRACT Copolymer AKPM-g-PAN was prepared by copolymerization of maleic anhydride grafted krill protein (AKP) and polyacrylonitrile (PAN), then AKPM-g-PAN composite fibers were prepared by wet spinning, whilst there mechanical and thermal properties were investigated. The results show that: the best condition for preparation of AKPM-g-PAN are: the ratio of AKP, maleic anhydride and PAN is 2: 2: 12.5, the initiator is 10% (mass fraction) PAN, and the reaction temperature is 60℃. The molecular weight of the polymer obtained after grafting polymerization by the optimal process condition was 158010. The fracture strength of AKPM-g-PAN composite fibers increased with increasing concentration of spinning solution, whilst increases first and then decreases with the increase of the concentration and temperature of the coagulation bath; and the addition of AKP leads to increase of water retention rate of composite fiber, influencing polyacrylonitrile original regularity of molecular chain, and lost of a part of crystallization ability.

KEY WORDS organic polymer materials, polyacrylonitrile, krill protein, modify, wet spinning

随着人们生活水平的提高, 传统的合成纤维已经不能满足人们的需求。因此, 需要对现有的合成纤维进行改性以得到综合性能优异的纤维。聚丙烯腈纤维具有较好的蓬松性、弹性、保暖性, 是羊毛的理想替代品[1]。因为聚丙烯腈纤维的吸湿性较差并产生静电, 对其改性一直是研究的热点[2-3]。

南极磷虾是一种高蛋白质含量的海洋生物, 被喻为人类未来的蛋白资源仓库[4]。南极磷虾的蛋白质氨基酸与人体皮肤有相似的结构, 用于纤维可使其具有良好的皮肤亲和性。许多国家都在研究可再生的蛋白质纤维[5, 6]。本文以精制的南极磷虾蛋白(AKP)为原料, 用马来酸酐将其活化制备蛋白质马来酸酐酯, 再将蛋白质马来酸酐酯与丙烯腈单体共聚制备蛋白质马来酸酐酯接枝聚丙烯腈分子(AKPM-g-PAN), 最后用湿法纺丝制备AKPM-g-PAN纤维, 考察AKPM-g-PAN纤维的热性质、结晶性和吸湿性及表面形态, 以实现对聚丙烯腈纤维的综合改性[7, 8]。

* 国家自然科学基金51373027资助项目。
2015年3月17日收到初稿; 2015年5月6日收到修改稿。
本文联系人: 郭 静





1 实验方法

1.1 实验用原料

实验用原料有: 虾粉、氢氧化钠、丙烯腈、过硫酸钾、盐酸、马来酸酐、N, N-二甲基甲酰胺以及二甲基亚砜。

1.2 AKPM-g-PAN的制备

采用水溶液沉淀聚合法制备AKPM-g-PAN。先在三口烧瓶中加入一定量马来酸酐水溶液, 升温并搅拌使马来酸酐完全溶解。用分液漏斗向马来酸酐溶液中逐滴滴加磷虾蛋白质水溶液, 控制滴加时间为1 h。然后继续反应30 min, 得到磷虾蛋白质马来酸酐酯(AKPM)。向该溶液中滴加一定量的丙烯腈单体和过硫酸钾水溶液, 然后继续反应3−5 h, 得到AKPM-g-PAN。通过正交设计优化配方和工艺, 选择的因素和水平列于表1。

1.3 AKPM-g-PAN纤维的制备

将一定量#9的AKPM-g-PAN溶解于二甲基甲酰胺(DMF)中, 得到纺丝溶液。将纺丝溶液静止脱泡后在DMF-H_2O中凝固成型并水洗, 在热水中拉伸、烘干定型后得到AKPM-g-PAN纤维。

1.4 表征

分别将0.1g, 0.2g, 0.3g AKPM-g-PAN用二甲基亚砜溶于25 ml容量瓶中, 配得不同浓度的聚合物溶液。在25℃常压下使用乌氏粘度计测定AKPM-g-PAN的特性黏度, 聚合物的黏度分子量用下式计算为

$$[\eta]=KM^{\alpha} \tag{1}$$

其中K和α是在一定温度下某聚合物溶质体系的特征性指数。

用Spectrum One-B型傅立叶变换红外光谱仪测试红外光谱, 使用KBr压片法, 扫描范围为4000−400 cm^{-1}。使用TGA-Q50型热重分析仪对聚合后AKPM-g-PAN样品进行TGA测试。测试气氛为氮气, 气体流量40 ml/min, 升温速度20℃/min, 温度范围0−700℃。用D/max3B衍射仪进行XRD测试。先将聚合后AKPM-g-PAN样品研成粉末, 然后将适量粉末摊开在玻璃片上, 用药勺压成片状, 再用滴管滴加少许乙醇液体, 使其刚好能够润湿样品。测试条件: 管电压20−60 kV, 管电流2.5～80 mA, Cu靶, 2θ范围: 0−60°, 扫描速度: 4°/min。

DSC测试使用瑞士梅特勒dsc-2差示扫描量热仪, 升温速度为10℃/min, 扫描温度范围0−400℃。用LLY-06电子单纤维强力仪测试纤维的物理机械性能。每组测试10次, 隔距10 mm, 拉伸速度20 mm/min, 测试温度为20℃, 湿度为65%。将AKPM-g-PAN纤维喷金后用JSM-6360LV型扫描电子显微镜(SEM) 观测纤维的微观形貌。

表1 AKPM-g-PAN制备的正交实验表

Table 1 Orthogonal test of preparing AKPM-g-PAN

Level	A	B	C	D
	AKP/Maleic anhydride/g	PAN /g	Initiator /g	Temperature /℃
1	1.0	7.5	1.0	60
2	1.5	10.0	1.5	70
3	2.0	12.5	2.0	80

2 结果和讨论

2.1 反应机理分析

因为磷虾蛋白质与丙烯腈直接反应困难, 引入马来酸酐作为中间体, 将蛋白质分子链和聚丙烯腈分子链结合起来。先用少量的水溶解马来酸酐, 水解生成-COOH后加入蛋白质, 使两者充分反应。然后在引发剂$K_2S_2O_8$的作用下加入丙烯腈单体, 得到AKPM-g-PAN。反应方程如图1所示。

2.2 AKPM-g-PAN工艺条件与分子量相关性分析

以蛋白质/马来酸酐量的质量配比(A), 丙烯腈量(B), 引发剂量(C)和温度(D)为影响因素设计正交试验, 分析这四个因素对聚合物分子量的影响。分子量结果如表2所示。分析聚合物分子量随各因素的变化情况及原因, 并根据均值和极差值分析接枝聚合的最佳工艺条件。

从表2中的极差值可以看出, 影响接枝聚合物分子量的因素主次顺序为丙烯腈量>引发剂量>反应温度>蛋白质/马来酸酐质量比。通过对比ABCD四个因素的均值得到接枝聚合的工艺条件$A_3B_3C_2D_1$, 即为优化后的聚合方案。接枝聚合的最佳方案是: 蛋白质/马来酸酐各2 g, 丙烯腈12.5 g, 引发剂1.5 g, 反应温度60℃。按照最佳工艺条件进行接枝聚合反应, 得到聚合物的分子量为15.8万。

从因素A的均值变化趋势可以看出, 聚合物分子量随着蛋白质/马来酸酐的用量的增加而增大。这说明, 反应物浓度越大可参加反应的活化分子就越多, 得到的聚合物的分子量越大。

从因素B的均值变化趋势可以看出, 聚合物分子量随着丙烯腈的用量的增多而增大。其原因是, 随着单体浓度的增大单体的活性中心增多, 单体引发共聚的几率变大, 使聚合物的分子量变大。

从因素C的均值变化趋势可以看出, 聚合物分子量先随着引发剂用量的增加而增大, 当引发剂用

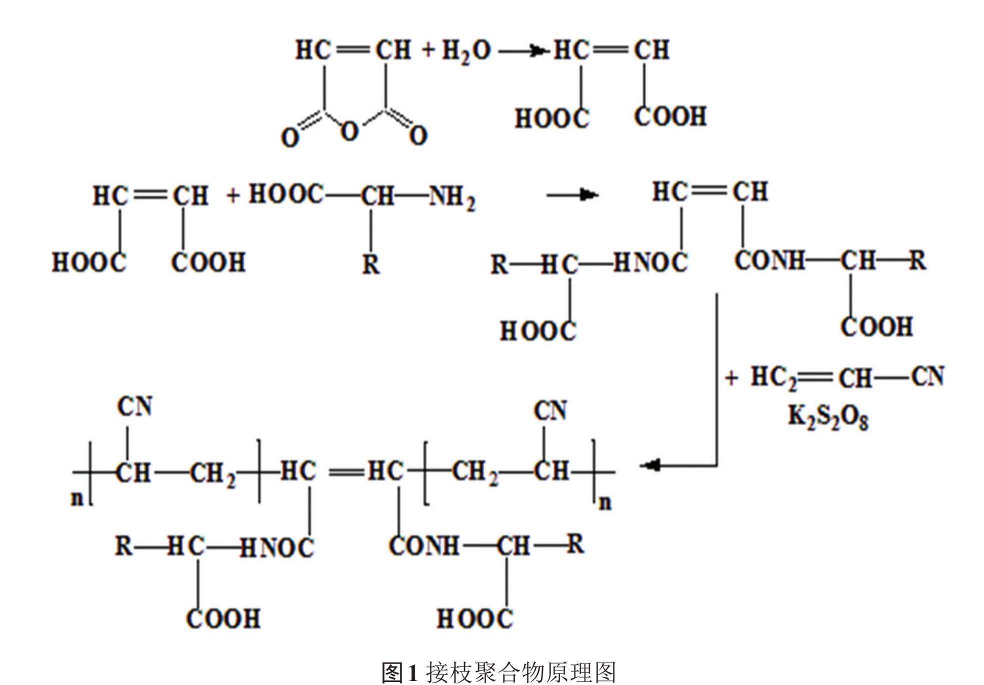


图1 接枝聚合物原理图

Fig.1 Schematic diagram of the grafted polymer

表2 接枝产物的分子量结果与分析

Table 2 Results and analysis of graft polymer molecular weight

Test number	A	B	C	D	Molecular weight, $\times 10^4$
#1	1	1	1	1	8.028
#2	1	2	2	2	9.4648
#3	1	3	3	3	10.486
#4	2	1	2	3	5.336
#5	2	2	3	1	5.248
#6	2	3	1	2	12.884
#7	3	1	3	2	6.442
#8	3	2	1	3	7.556
#9	3	3	2	1	15.801
Value average 1	8.326	6.602	9.489	9.692	
Value average 2	7.823	7.090	9.867	9.264	
Value average 3	9.933	12.390	6.725	7.126	
Value average K	2.110	5.788	3.142	2.566	

量超过一定程度时聚合物分子量有所降低。其原因是，随着引发剂用量的增加初级活性种的浓度也随着增大，聚合度随之增大，但是引发剂的自由基增多使形成的活性中心也多。这在单体聚合时不利于提高聚合物的分子量，因此引发剂占总质量的12%为宜。

从因素D的均值变化趋势可以看出，聚合物分子量随着聚合温度的升高而降低。其原因是，当温度高于70℃时反应物中的磷虾蛋白质变性；较高的温度虽然能加速反应但是也加速聚合物的分解；聚合反应是放热反应，过高的温度不利于反应的进行。

2.3 红外光谱分析

图2给出了聚丙烯腈、接枝物AKPM-g-PAN和蛋白质三种样品的红外光谱图。在聚丙烯腈的红外谱图中2243 cm^{-1}为聚丙烯腈的特征峰-C≡N的伸缩振动，蛋白质的红外曲线中1654 cm^{-1}为酰胺Ⅰ谱带-C=O的伸缩振动，1541 cm^{-1}为酰胺Ⅱ谱带-NH-的弯曲振动，1242 cm^{-1}为酰胺Ⅲ谱带-C-N-的伸缩振动。在AKPM-g-PAN的红外曲线中，蛋白质的特征峰酰胺Ⅰ谱带和聚丙烯腈的特征峰-C≡N都有所体现，说明蛋白质与聚丙烯腈大分子被成功地接枝在一

起[9-11]。而酰胺Ⅱ谱带-NH-振动强度的减弱和酰胺Ⅲ谱带-C-N-的消失, 则又表明在接枝的过程中-C-N-键被打断, 肽键的结构有所破坏。另外, 聚丙烯腈特征峰在AKPM-g-PAN的红外曲线中的吸收强度有所降低, 说明接枝物中-C≡N基团的含量已有降低。这可能是在接枝反应过程中部分-C≡N基团氧化成酯基的结果[12], 也证明发生了接枝反应。

2.4 AKPM-g-PAN热失重分析

由图3的TG曲线可以看出, 不同组分的AKPM-g-PAN聚合物的曲线走势并无多大差异。但是与PAN曲线和蛋白质的曲线比较, 蛋白质的热失重明显大于AKPM-g-PAN, 而AKPM-g-PAN的热失重大于PAN。这些结果说明, 磷虾蛋白质的热稳定性不如AKPM-g-PAN, AKPM-g-PAN热稳定性不如纯的PAN的热稳定性好。从TG曲线可以观察到, AKPM-g-PAN主要分为三个阶段分解: 第一阶段在25℃-200℃, 蛋白质和#9的AKPM-g-PAN聚合物的曲线下降较为明显。其原因是, 一方面, 蛋白质的分解温度低, 因此发生了初步分解, 其中蛋白质的降解为肽键断裂的过程, 伴随着CO_2的释放和大分子分解成小分子; 另一方面, AKPM-g-PAN聚合物和蛋白质中的吸水性基团吸收了空气中的水分, 因此随着温度的升高较多的水分蒸发[13]。但是, 比较#3、#6、#9的曲线可以明显看出, #9的失重大于其他两个试样, 表明#9 AKPM-g-PAN聚合物中蛋白质基团比其他两个试样含量要高。第二阶段是200℃-400℃, 主要是AKPM-g-PAN大分子链中蛋白质的降解和聚丙烯腈分子链氰基环化脱氢造成的失重。但是通过对三个试样的失重比例(#9失重31%、#6失重41、#3失重37%)分析, #9聚合物的热稳定性比其他试样要好。第三阶段是400℃之后。由于在PAN环化脱氢的过程中伴随梯形结构的生成[14], 在进一步加热过程中这种较高热稳定的结构使失重减小, 500℃以后几乎没有失重。这表明, #9的热稳定性也比其他两个试样高。

2.5 AKPM-g-PAN的XRD分析

使用分峰软件分析不同测试物质的XRD曲线(图4), 可知聚丙烯腈的两个主要的结晶峰分布在2θ分别是16.70°和28.42°, 磷虾蛋白质的三个主要的结晶峰分布在2θ分别是20.98°, 31.68°和45.38°。这说明二者的结晶能力都较好, 比较而言AKPM-g-PAN的主要结晶峰发生在16.7°、28.4°、45°和65°附近, 16.70°、28.42°衍射峰主要来自丙烯腈自身共聚的结晶[15, 16]。但是观察发现, 随着蛋白质含量的增加聚丙烯腈的特征结晶峰变大, 说明#9聚合物的结晶要好于#6、#3两个试样。对以上现象可解释为: 由于PAN分子内和分子间氰基的强极性作用, 妨碍了链段的规整排列, 导致PAN具有类似晶体的准晶结构。而AKPM加入一方面降低了PAN中氰基的强极性作用力, 会破坏PAN的结构规律性, 提高链的活动能力, 使更多的AN序列进入晶区单元, 增大晶粒尺寸, 结晶能力增强; 另一方面, 蛋白质分子的加入有利于晶核的形成, 提高结晶能力[17]。AKPM-g-PAN中没出现蛋白质的吸收峰表明, 蛋白质的结晶因受主链PAN的限制而失去了结晶能力; AKPM-g-

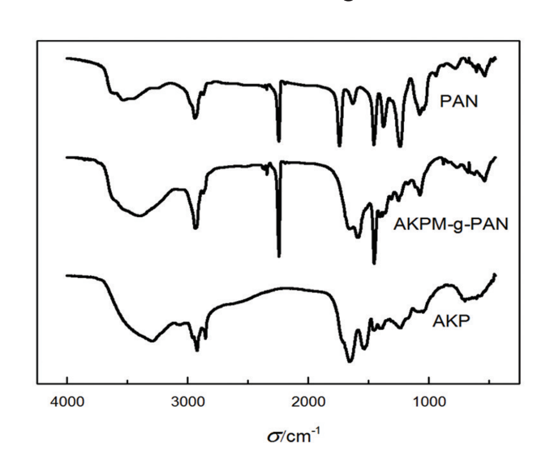


图2 PAN, AKPM-g-PAN and AKPM的红外光谱曲线

Fig.2 FTIR spectra of PAN, AKPM-g-PAN and AKPM

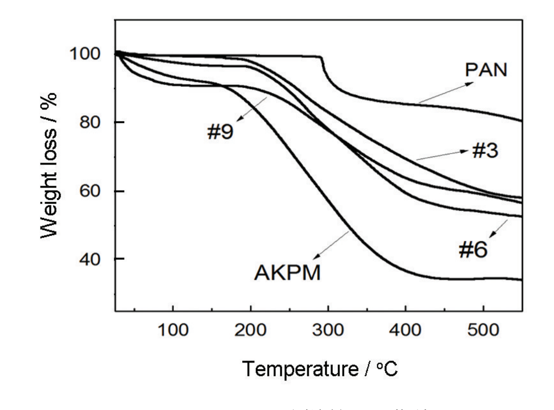


图3 #3、#6、#9试样的TG曲线

Fig.3 TG curves of PAN, AKPM, #3, #6 and #9 sample

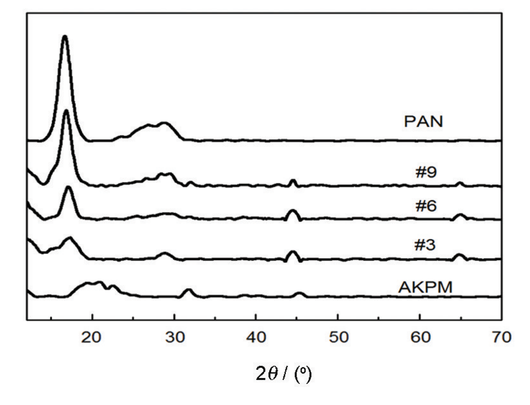
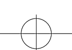


图4 #3、#6、#9的XRD曲线

Fig.4 XRD spectra of PAN, AKPM, #3, #6 and #9 sample



PAN在45°和65°附近出现的结晶峰可能与其受热变性有关。

2.6 AKPM-g-PAN的DSC分析

从DSC曲线(图5)可以看出, 不同组分AKPM-g-PAN的分解温度并无较大的区别, 均集中在260℃附近, 然而分解热却有所不同。可以看出, #9 AKPM-g-PAN的分解热高于其他两个试样。在AKPM-g-PAN的热裂解过程中分子间的和分子内的化学反应同时进行(环化反应, 氧化反应), 长链状大分子逐渐变成稳定性较好的梯形分子结构, 并且该化学反应是放热反应[18]。因此不难看出, #9的放热焓都比其他两个试样要高。

2.7 纺丝工艺条件与纤维断裂强度相关性分析

2.7.1 *凝固浴温度对纤维强度的影响* 从凝固浴温度与纤维断裂强度的关系曲线(图6)可以看出, 纤维强度先随着凝固浴温度的升高而增大, 然后下降。其原因是, 随着凝固温度的升高纺丝溶液中的溶剂和凝固剂之间的双扩散加快, 纤维内的大分子链段活动更自由, PAN分子更容易形成有序的结构, 形成比较完善的晶体结构, 因此纤维的断裂强度增大; 而当凝固浴温度过高时纤维表面固化剧烈, 纤维表面很快形成了表皮层, 当表皮层达到一定强力后可以抵消施加在纤维上的张力。而此时纤维内部仍然处于半固相的接枝聚合物凝胶状态, 因得不到拉伸的聚合物分子链取向下降, 因此不利于形成高测序、均匀紧密的结构; 同时, 凝固浴温度过高造成的剧烈成形过程很容易在纤维内部形成物理缺陷。若凝固浴温度过低则纤维凝固过于缓和, 凝固不够充分。且由于接枝聚合物大分子链受到冻结, 运动能力下降, 也不利于拉伸过程中分子链的取向。因此, 过高或者过低的凝固浴温度都会使制得的纤维取向程度降低。

2.7.2 *凝固浴浓度对纤维强度的影响* 从凝固浴浓度与纤维断裂强度的关系曲线(图7)可以看出, 随着凝固浴浓度的增大纤维强度先增大后下降。凝固浴浓度过高或者过低都不利于丝的凝固成型, 因为凝固浴浓度过高时丝条内外浓度差小而使扩散过程相对缓慢, 丝条的凝固速率降低, 使丝条溶胀严重, 使丝条凝固不充分, 在拉伸取向时就会引起过度拉伸从而破坏丝条的聚集态结构, 从而影响纤维的力学性能; 而凝固浴温度过低会加快扩散过程, 丝条的外表面容易形成脆硬的表皮层, 这种硬皮层会阻碍纤维内层原液和凝固浴之间的扩散, 而形成皮芯

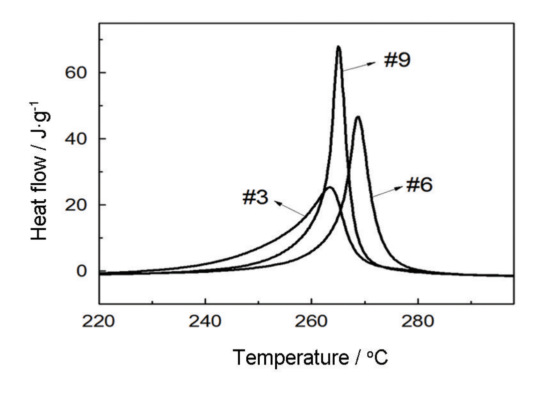


图5 #3、#6、#9试样的DSC曲线

Fig.5 DSC of #3, #6 and #9 sample

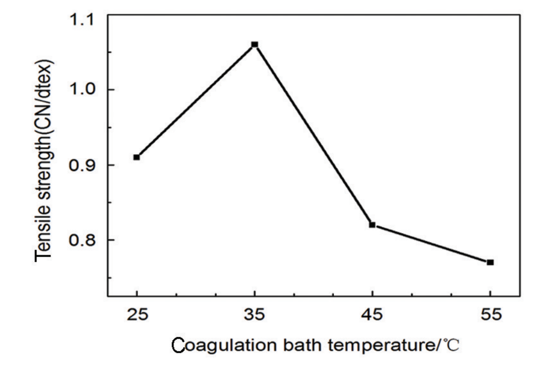


图6 凝固浴温度与纤维断裂强度的关系曲线

Fig.6 Relationship between coagulation bath temperature and the tensile strength of fiber

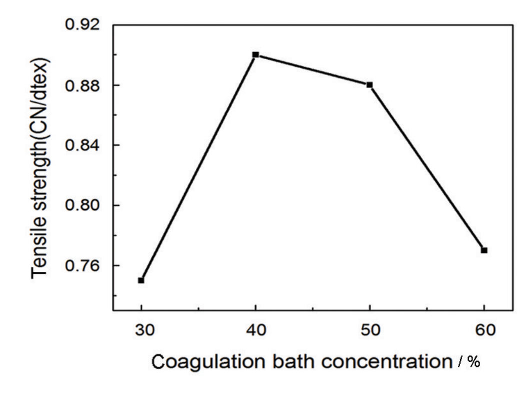


图7 凝固浴浓度与纤维断裂强度的关系曲线

Fig.7 Relationship between coagulation bath concentration and the tensile strength of fiber

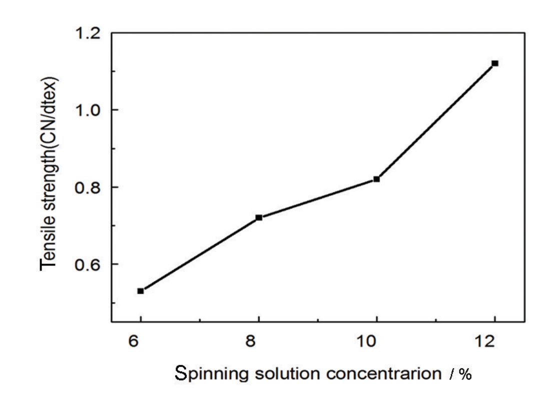


图8 纺丝液浓度与纤维断裂强度的关系曲线

Fig.8 Relationship between spinning solution concentration and the tensile strength of fiber

结构, 纤维在拉伸取向时会造成应力不均匀, 使纤维产生空洞, 纤维的力学性能降低[19]。

2.7.3 纺丝液浓度对纤维强度的影响　从图8可以看出, 纤维强度随着纺丝液浓度的升高而增大。其原因是, 纺丝液浓度在6%−12%之间变动时伴随着纺丝液浓度的增大, 纤维中接枝分子链愈加密集, 相应的能承受的张力大, 宏观表现为纤维强度的提高。

2.8 纤维微观形貌分析

因为纺丝条件的不同, 纤维表面会形成不同的微观结构, 比如皮芯结构、胫状结构、沟槽、凹坑等等, 根据这些结构的不同可以评价纤维的性能。

由图9a可以看出, 纤维的截面形状是不规则的肾形结构。造成此种结构的主要原因是, 纺丝液浓度与凝固浴浓度相差太大或者凝固浴温度过高或过低, 不利于纤维在凝固浴中扩散, 纤维芯层的凝固速率较小, 芯部凝固不充分, 而表层较薄, 硬度较小, 截面因坍塌而形成不规则的肾形[20]。随着凝固浴浓度或凝固浴温度的改变凝固速率增大, 芯层凝固较充分, 表皮层的厚度与硬度均逐渐增大, 内外部凝固程度差异较小, 当芯层收缩时皮层相应收缩, 最后形成圆形截面。

从图9b可见, 纤维表面不均匀, 在电子显微镜下能观察到纤维边缘有亮斑, 还有纤维主体颜色的亮度不均一。可以了解到, 纤维表面有沟槽, 条纹等结构, 纤维表面不光滑的原因, 主要有: 一方面, 纺丝凝固成形是凝固浴中水与纤维中溶剂的双扩散过程, 伴随着纺丝原液溶剂的渗出和水分子的进入, 纤维逐渐凝固。但是, 凝固过程溶质的收缩多少带有不均一性, 故而产生沟槽结构。另一方面, 接枝的蛋白质在纤维内部分布的分散性导致纤维各部分吸水性的不同。而在干燥致密化的过程中有大量的水分子被蒸发, 使纺丝原液不均匀收缩形成微孔中出现了较大的负压, 从而在纤维表面生成沟槽。

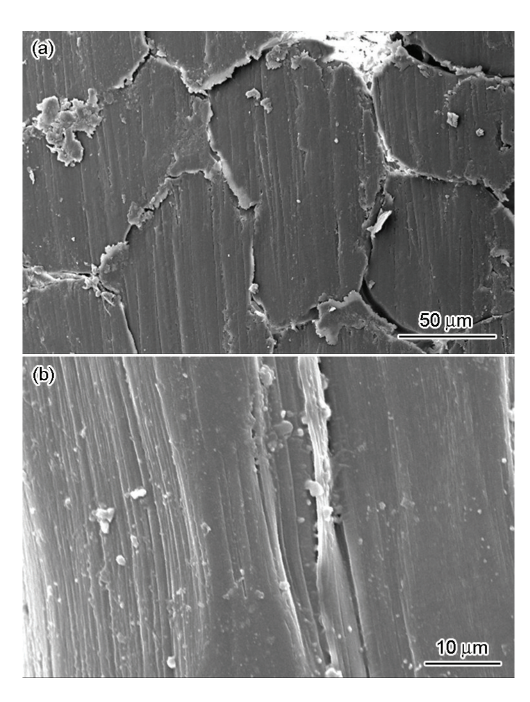


图9　#9试样在凝固浴温度为35℃, 纺丝液浓度为8%, 凝固浴浓度为40%条件下纺丝纤维的微观形貌

Fig.9　Morphology of is spinned in the following. Its spinning conditions are 35 of bath temperature, 8% of solution concentration, 40% of the coagulation bath concentration, respectively. (a) cross-section of #9 sample, (b) surface of #9 sample

3 结　论

1. 影响接枝聚合分子量的最主要因素是丙烯腈的量, 其次是引发剂量、反应温度和蛋白质/马来酸酐的量。接枝聚合的最佳方案是: 蛋白质/马来酸酐各2 g, 丙烯腈12.5 g, 引发剂1.5 g, 反应温度60℃。按照最佳工艺条件进行接枝聚合反应, 得到聚合物的分子量为15.8万。

2. 接枝物中既有蛋白质大分子的标志性基团酰胺基, 同时也有PAN的特征官能团C≡N, 说明蛋白质和丙烯腈成功的接枝在一起。

3. 蛋白质的接入, 会影响PAN分子的热稳定性和分子的结晶能力, 但显著提高PAN复合纤维的保水率。

4. 用湿法纺丝方法制备蛋白质/丙烯腈复合纤维, 随着凝固浴浓度和温度的升高纤维的断裂强度先增大后减小, 随着纺丝液浓度的增大而增大。

参 考 文 献

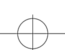
1　H. T. Chiu, J. M. Lin, T. H. Cheng, S. Y. Chou. Fabrication of electrospun polyacrylonitrile ion-exchange membranes for application in lysozym, Express Polymer Letters, **4**(5), 308(2011)

2　HU Xuemin, XIAO Changfa, FENG Yan, Preparation and characterization of modified polyacrylonitrile fiber by collagen, Journal of Functional Materials, **10**(44), 1414(2013)
(胡雪敏, 肖长发, 封　严, 胶原蛋白改性聚丙烯腈纤维制备及性能表征, 功能材料, **10**(44), 1414(2013))

3　DENG Huiyu, CHEN Qingchun, MA Jianguo, Development of the surface modification of polyacrylonitrile and acrylonitrile based copolymers membranes, Polymer Materials Science & Engineering, **2**(24), 1(2008)
(邓慧宇, 陈庆春, 马建国, 聚丙烯腈及丙烯腈共聚物膜表面改性研究进展, 高分子材料科学与工程, **2**(24), 1(2008))

4　Hae Rim Jung, Min-A Kim, Yong-Soo Seo, Yang-Bong Lee, Byung-Soo Chun, Seon-Bong Kim, Decreasing effect of fluoride content in Antarctic krill (Euphausia superba) by chemical treatments, International Journal of Food Science and Technology, **48**, 1252(2013)

5　HUANG Hongliang, CHEN Xuezhong, FENG Chunlei, Situation



analysis of Antarctic krill resources development, Fishery Modernization, **1**, 48(2007))
(黄洪亮, 陈雪忠, 冯春雷, 南极磷虾资源开发现状分析, 渔业现代化, **1**, 48(2007)

6 SUN Song, YAN Xiaojun, Active substances in the antarctic krill, Advances in Polar Science, **13**(3), 213(2001)
(孙 松, 严小军, 南极大磷虾的生物活性物质及其用途研究进展, 极地研究, **13**(3), 213(2001))

7 Morales M S, Ogale A A, Carbon fibers derived from UV-assisted stabilization of wet- spun polyacrylonitrile fibers, Journal of Applied Polymer Science, **16**(130), 2494(2013)

8 Liu Y, Li X, Lu J C, Electrically conductive poly(3, 4- ethylenedioxythiophene) - polystyrene sulfonic acid/polyacrylonitrile composite fibers prepared by wet spinning, Journal of Applied Polymer Science, **1**(130), 370(2013)

9 Zhang Z, Jiang W, Wang Y J, Wu Y C, Hou X, Synthesis of monodispersed polyacrylonitrile microspheres, Journal of Applied Polymer Science, **5**(125), 4142(2012)

10 Duan Q J, Wang B, Wang H P, Effects of stabilization temperature on structures and properties of polyacrylonitrile (PAN)-based stabilized electrospun nanofiber mats, Journal of Applied Polymer Science, **12**(51), 2428(2012)

11 FEI Zhengdong, WAN Lingshu, ZHONG Mingqiang, XU Zhikang, Synthesis of acrylonitrile-n- isopropylacrylamide graft copolymers for the preparation of thermal responsive polyacrylonitrile membranaes, Acta Polymerica Sinica, **4**, 404(2012)
(费正东, 万灵书, 钟明强, 徐志康, 丙烯腈-N-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物的合成及其对聚丙烯腈分离膜的改性, 高分子学报, **4**, 404(2012))

12 Jyotishkumar P, Pionteck J, Häußler L, Adam G, Thomas S, Poly (acrylonitrile- butadiene- styrene) modified epoxy – amine systems analyzed by FTIR and modulated DSC, Journal of Macromolecular Science: Physics, **7**(51), 1425(2012)

13 B. L. Chaudhari, Z. V. P. Murthy, Preparation, characterization, and performance of sulfated chitosan/polyacrylonitrile composite nanofiltration membranes, Journal of Dispersion Science & Technology, **3**(34), 389(2013)

14 J. N.Wang, W. Qin, X. Q. Liu, H. Q.Liu, Synthesis and characterization of hydroxyapatite on hydrolyzed polyacrylonitrile nanofiber templates, RSC Advances, **3**, 11132(2013)

15 Jyotishkumar P, Pionteck J, Moldenaers Paula, Thomas Sabu, Preparation and properties of TiO_2-filled poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)/epoxy hybrid composites, Journal of Applied Polymer Science, **4**(127), 3159(2013)

16 WU Shuai, LI Ting, CUI Dongxu, XU Mulianghua, Orientation of amorphous region in polyacrylonitrile fibers, Polymer Materials Science & Engineering, **11**(30), 54(2014)
(武 帅, 李 婷, 崔东旭, 徐木梁华, 聚丙烯腈纤维非晶区的取向结构, 高分子材料科学与工程, **11**(30), 54(2014))

17 WANG Yongwei, ZHU Bo, CAO Weiwei, JIANG Xinbin, WANG Xihai, Thermal performances of acrylonitrile/acrylamide copolymers, Journal of Functional Materials, **11**(44), 1531(2013)
(王永伟, 朱 波, 曹伟伟, 姜新斌, 王西海, 聚丙烯腈/丙烯酰胺共聚物热性能研究, 功能材料, **11**(44), 1531(2013))

18 JIAO Na, LI Long, WANG Mengfan, XU Mulianghua, CAO Weiyu, Effect of stretching on the phase transition behavior of polyacrylonitrile precursor, Polymer Materials Science & Engineering, **11** (30), 103(2014
(焦 娜, 李 龙, 王梦梵, 徐木梁华, 曹维宇, 湿法纺丝过程中牵伸对聚丙烯腈原丝相转变行为的影响, 高分子材料科学与工程, **11** (30), 103(2014))

19 Huang W, Wang X Q, Jia Y T, Li X Q, Zhu Z G, Li Y, Si Y , Ding B, Wang X L, Yu J Y, Highly sensitive formaldehyde sensors based on polyvinylamine modified polyacrylonitrile nanofibers, RSC Advances, **3**, 22994(2013)

20 OU Yang, WU Qingyun, WAN Lingshu, YANG Haocheng, XU Zhikang, Preparation of porous polyacrylonitrile ultrathin fibers by electrospinning with nonsolvent induced phase separation, Acta Polymerica Sinica, **2**, 248(2013)
(欧 洋, 吴青芸, 万灵书, 杨皓程, 徐志康, 采用静电纺丝/非溶剂致相分离制备聚丙烯腈多孔超细纤维的研究, 高分子学报, **2**, 248(2013))

